

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

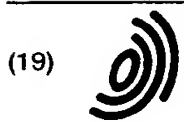
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (0876)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 739 976 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.10.1996 Patentblatt 1996/44

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/00**, C11D 1/62,
C11D 1/52, D06M 13/463,
D06M 13/402, A61K 7/50

(21) Anmeldenummer: 96106056.3

(22) Anmeldetag: 18.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

(30) Priorität: 28.04.1995 DE 19515646

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Bonastre, Nuria, Dr.
080210 Barberà del Vallès (ES)**
• **Pi Subirana, Rafael, Dr.
08400 Granollers (ES)**

(54) **Avivagemittel**

(57) Es werden neue Mittel zur Avivage von Texti-
lien und Haaren vorgeschlagen, enthaltend

- (a) Esterquats und
- (b) Fettsäureamide.

EP 0 739 976 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft neue Avivagemittel, enthaltend Esterquats und Fettsäureamide sowie die Verwendung der Mischungen zur Avivage von Textilien und Haaren.

Stand der Technik

10 Quaternierte Ester von Fettsäuren mit Alkanolaminen, sogenannte Esterquats, stellen eine Gruppe von biologisch gut abbaubaren Wäscheweichspülmitteln dar, die in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen haben. Stellvertretend für den umfangreichen Stand der Technik sei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von R. Puchta et al. in *Tens. Surf. Det.* **30**, 186 (1993) und K. Lagerman in *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **71**, 97 (1994) verwiesen. Obschon sich die Avivageleistung dieser Stoffe auf einem hohen Niveau befindet, besteht ein ständiges Bedürfnis im Markt, den Weichgriff weiter zu verbessern.

Auch von Fettsäureamiden ist seit langem bekannt, daß sie über avivierende Eigenschaften verfügen [vgl. H. Eckwert in *Seifen-Fette-Anstrichmittel*, **74**, 527 (1972)].

Veröffentlichungen aus der jüngeren Vergangenheit, wie z.B. die Druckschriften **DE-A1 4312008**, **WO 92/00272**, **WO 92/18685** (Henkel) sowie **WO 92/22535** (Procter & Gamble) zeigen jedoch, daß auch hier der Weichgriff und die Kaltwasserdispergierbarkeit nicht voll zufriedenstellend ist.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Avivagemittel zur Verfügung zu stellen, die sich durch einen gegenüber Produkten des Marktes verbesserten Weichgriff sowie eine leichtere Kaltwasserdispergierbarkeit auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Avivagemittel, enthaltend

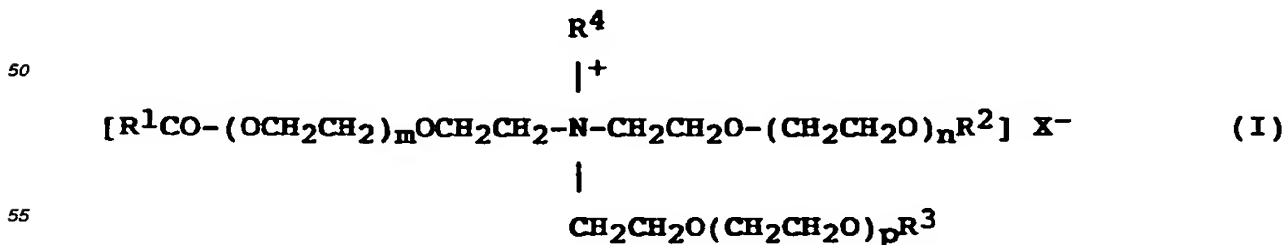
- (a) Esterquats und
- (b) Fettsäureamide.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Abmischungen der beiden Komponenten zu einer synergistischen Verbesserung des Weichgriffes, eine Verminderung der antistatischen Aufladung von Textilien und Haaren sowie eine Steigerung der Kaltwasserdispergierbarkeit führt. Dies ist umso erstaunlicher, als Abmischungen von Esterquats mit anderen konventionellen Avivagemitteln vom Typ der quartären Ammoniumsalze solche Synergien nicht zeigen.

Esterquats

Unter der Bezeichnung Esterquats werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung **WO 91/01295** (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Stellvertretend für den umfangreichen Stand der Technik sei an dieser Stelle auf die Druckschriften **US 3915867**, **US 4370272**, **EP-A2 0239910**, **EP-A2 0293955**, **EP-A2 0295739** und **EP-A2 0309052** verwiesen.

Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (I)



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_qH$ -Gruppe, m, n und p in

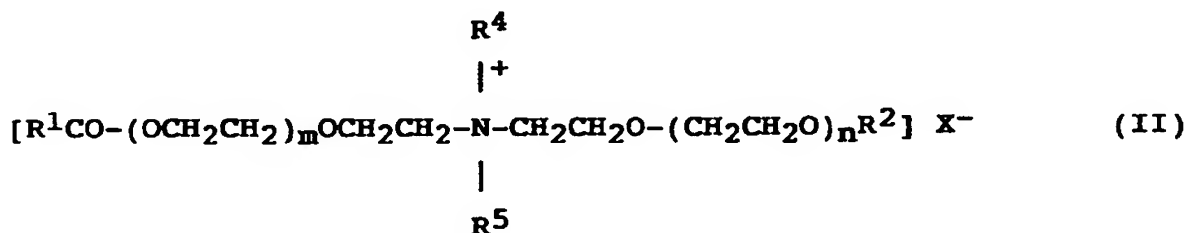
Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C_{12/18}-Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche C_{16/18}-Fettsäureschnitte eingesetzt.

Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab.

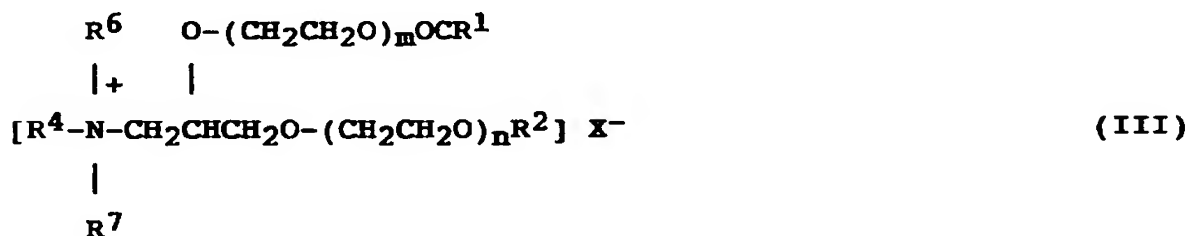
Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R¹CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² für R¹CO, R³ für Wasserstoff, R⁴ für eine Methylgruppe, m, n und p für 0 und X für Methylsulfat steht.

Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht,



in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (III) zu nennen,

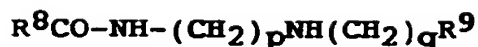


in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (I) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (II) und (III). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können.

Fettsäureamide

Fettsäureamide werden durch Kondensation von Fettsäuren mit primären oder sekundären Aminen erhalten. Fettsäureamide, die sich im Sinne der Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen haben, folgen der Formel (IV),



(IV)

in der R^8CO für einen linearen, gesättigten Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^9 für eine Hydroxyl- oder Aminogruppe und p und q unabhängig voneinander für Zahlen von 2 bis 4 stehen.

Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und/oder Behensäure sowie deren technische Mischungen wie gehärtete Palm- oder Talgfettsäure, mit Aminoethylethanolamin oder Aminoethylethylendiamin. Gleichfalls können technische Mischungen eingesetzt werden, die man durch Umsetzung von gesättigten Tri- bzw. Partialglyceriden der oben angegebenen Fettsäuren mit den entsprechenden Aminen erhält. Das bei dieser Umsetzung freiwerdende Glycerin kann in den Produkten verbleiben, da es die Hydrophilie und die Wiederbenetzbarkeit vorteilhaft beeinflussen kann. Produkte dieser Art sind unter der Bezeichnung Belfasin^(R) im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Avivagemittel können die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 25 : 75 bis 80 : 20 und vorzugsweise 30 : 70 bis 50 : 50 enthalten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mischungen führen zu einer synergistischen Verbesserung des Weichgriffes und reduzieren die statische Aufladung zwischen Fasern unterschiedlichster Beschaffenheit. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Mischungen, enthaltend

(a) Esterquats und

(b) Fettsäureamide

zur Avivage von Textilien und Haaren. Die Mischungen können in Avivagemitteln, Textilsoftenern, Haarkonditionierungsmitteln und dergleichen in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - eingesetzt werden.

Die Mittel können je nach Einsatzzweck unterschiedliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hierzu zählen im wesentlichen mit den Esterquats kompatible Tenside wie beispielsweise Fettalkoholpolyglycolether, Alkylpolyglucoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Betaine aber auch Alkylsulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfosuccinate und dergleichen.

Im Bereich der Textilavivage können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise schmutzabweisende Polymere, sogenannte "soil repellants" enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycolgruppen liegt vorzugsweise im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen.

Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease^(R) T (ICI) oder Repelotex^(R) SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Im Bereich der Haaravivage können die Mittel beispielsweise Emulgatoren, Überfettungsmittel, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Emulgatoren kommen sowohl bekannte W/O- als auch O/W-Emulgatoren wie beispielsweise gehärtetes und ethoxyliertes Ricinusöl, Polyglycerinfettsäureester oder Polyglycerinpolyricinoleate in Frage.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinyl-acetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als **Perlglanzmittel** kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "**Kosmetische Färbemittel**" der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft**, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

I. Eingesetzte Stoffe

- A1) Methylquaternierter Dipalmitettsäure-triethanolaminester, Methosulfatsalz (Dehyquart^(R) AU 56, Henkel Iberica S.A., Barcelona/ES)
- B1) Umesterungsprodukt von gehärtetem Palmöl mit Aminoethylethanolamin (Belfasin^(R) 43)
- B2) Palmitettsäureaminoethylethanolamid
- C1) Dimethyldistearylammoniumchlorid Präpagen^(R) WK, Hoechst AG, Frankfurt/FRG
- C2) 1-Methyl-2-talg-3-talgfettaminoamidoethyl-imidazolinium-methosulfat Rewoquat^(R) W 7500, Rewo Chemische Werke GmbH, Steinau a.d.Str/FRG

II. Anwendungstechnische Untersuchungen

Durch wiederholtes Waschen gehärtetes Frotteegewebe wurde im Wacker-Gerät mit den Rezepturen nach den Beispielen 1 bis 4 bzw. den Vergleichsbeispielen V1 bis V7 behandelt. Dabei galten folgende Vorgaben:

Konzentration	4 g/l
Flottenbeladung	1 Teil Gewebe / 10 Teile Wasser
Wasserhärte	16 °d
Temperatur	40°C

Die Beurteilung des Weichgriffs erfolgte subjektiv durch 6 erfahrene Personen, die auf einer Skala von 6 = hart und rauh bis 1 = weich und voluminös Noten vergeben konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Prozentangaben als Gew.-%):

Tabelle 1

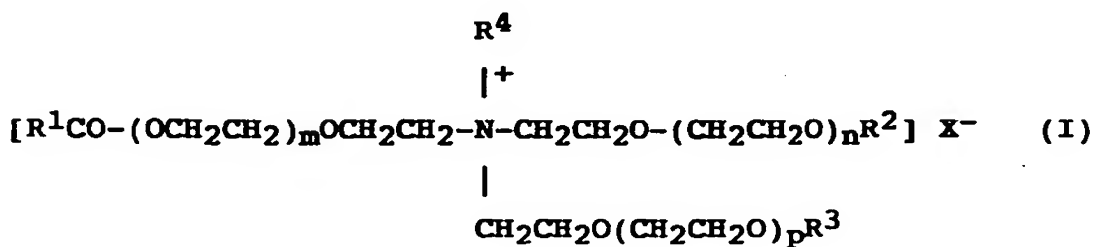
Avivagewirkung							
Bsp.	A	B	C	[A] %	[B] %	[C] %	Weichgriff
1	A1	B1	-	30	70	-	1,0
2	A1	B1	-	50	50	-	1,5
3	A1	B1	-	75	25	-	1,5
4	A1	B2	-	30	70	-	1,0
V1	A1	-	-	100	-	-	2,0
V2	-	B2	-	-	100	-	2,5
V3	A1	-	C1	30	70	-	2,5
V4	-	B2	C1	-	50	50	3,0
V5	-	B2	C2	-	50	50	3,0
V6	-	-	C1	-	-	100	3,0
V7	-	-	C2	-	-	100	3,0

Patentansprüche

1. Avivagemittel, enthaltend

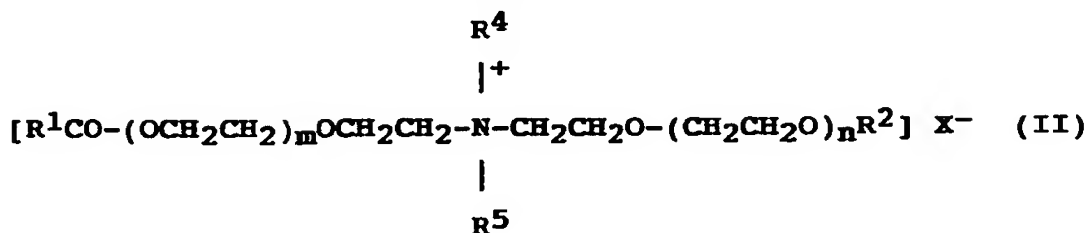
- (a) Esterquats und
(b) Fettsäureamide.

2. Avivagemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Esterquats der Formel (I) enthalten,



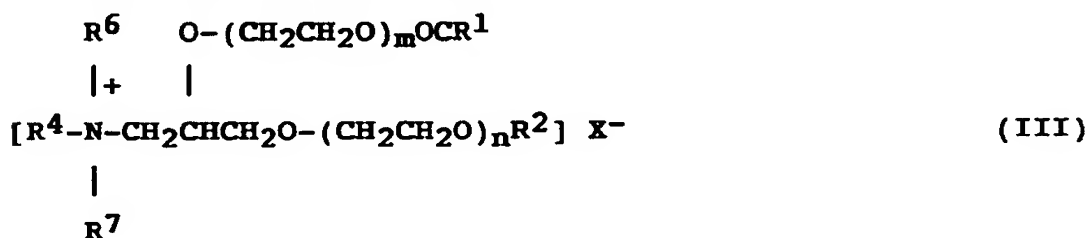
in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_qH$ -Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

3. Avivagemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Esterquats der Formel (II) enthalten,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Avivagemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Esterquats der Formel (III) enthalten,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

5. Avivagemittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fettsäureamide der Formel (IV) enthalten,



in der R^8CO für einen linearen, gesättigten Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^9 für eine Hydroxyl- oder Aminogruppe und p und q unabhängig voneinander für Zahlen von 2 bis 4 steht.

6. Avivagemittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 25 : 75 bis 80 : 20 enthalten.

7. Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Esterquats und
(b) Fettsäureamide

zur Avivage von Textilien und Haaren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 6056

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 423 894 (COLGATE PALMOLIVE CO) 24.April 1991 * Seite 4, Zeile 7 - Zeile 43; Ansprüche *	1-3,5,6	C11D3/00 C11D1/62 C11D1/52 D06M13/463 D06M13/402 A61K7/50
X	EP-A-0 634 475 (COLGATE PALMOLIVE CO) 18.Januar 1995 * Seite 9, Zeile 40 - Zeile 43; Beispiele * * Seite 17, Zeile 57 - Zeile 58; Ansprüche *	1-3,6	
X	DE-C-43 35 782 (HENKEL KGAA ;PULCRA S A (ES)) 28.Juli 1994 * Seite 4, Zeile 59 - Zeile 62; Ansprüche 1-3; Beispiel 2 *	1,2	
X	DD-A-300 605 (VEB FETTCHÉMIE) * Ansprüche; Beispiele *	1	
A	DE-A-43 26 975 (HENKEL KGAA ;PULCRA S A (ES)) 16.Februar 1995 * Seite 5, Zeile 8 - Zeile 12; Ansprüche *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
D,A	WO-A-92 18685 (HENKEL KGAA) 29.Oktober 1992 * Seite 5, Absatz 1 * * Seite 8, Absatz 2 - Absatz 3; Ansprüche *	1-7	C11D D06M C10M A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27.Juni 1996	Prüfer Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (PM/CW)